

Diesel fuel**Patent number:** DE3140382**Publication date:** 1983-04-21**Inventor:** BRUDERRECK HARTMUT DIPL CHEM D (DE);
DEININGER GUENTER DIPL PHYS DR (DE);
GOTTLIEB KLAUS DIPL PHYS DR (DE);
HASELHORST MANFRED DIPL CHEM D (DE);
PREUSS AUGUST-WILHELM DIPL CHE (DE);
WEHMEIER FRIEDEL-HEINRICH DIPL (DE)**Applicant:** VEBA OEL AG (DE)**Classification:****- International:** (IPC1-7): C10L1/08; C10L1/18**- european:** C10L1/02D**Application number:** DE19813140382 19811010**Priority number(s):** DE19813140382 19811010**Also published as:** EP0077027 (A2) JP58074789 (A) FI823426 (A) ES8307886 (A) EP0077027 (A3)[more >>](#)[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE3140382

Abstract of corresponding document: **EP0077027**

1. Diesel fuel composed of hydrocarbons and optionally containing alcohols, characterized in that it contains one or more ethers of the general formula R₁ -O-C(CH₃)₂ -R₂, wherein R₁ and R₂ are a methyl, ethyl, 1-propyl, 2-propyl, 1-butyl or 2-butyl group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 31 40 382 A 1

⑯ Int. Cl. 3:
C 10 L 1/08
C 10 L 1/18

⑯ Aktenzeichen:
⑯ Anmeldetag:
⑯ Offenlegungstag:

P 31 40 382.4-44
10. 10. 81
21. 4. 83

⑯ Anmelder:
Veba Oel AG, 4660 Gelsenkirchen-Buer, DE

⑯ Erfinder:

Bruderreck, Hartmut, Dipl.-Chem. Dr., 4660
Gelsenkirchen-Buer, DE; Deininger, Günter, Dipl.-Phys. Dr.,
4270 Dorsten, DE; Gottlieb, Klaus, Dipl.-Phys. Dr., 5804
Herdecke, DE; Haselhorst, Manfred, Dipl.-Chem. Dr.;
Preuss, August-Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr., 4270 Dorsten,
DE; Wehmeier, Friedel-Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 4250
Bottrop, DE

Rechtdeneigentum

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Dieselkraftstoff

Dieselkraftstoff enthält einen oder mehrere Äther der allgemeinen Formel $R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$, wobei R_1 und R_2 jeweils aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1-4 Kohlenstoffatomen, R_2 auch Wasserstoff bedeutet. Der Zusatz beträgt insbesondere 2-50 Vol.-%, vorzugsweise 5-25 Vol.-% zweier oder mehrerer folgender Äther: Methyl-tert.-butyläther, Methyl-tert.-amyläther, Isopropyl-tert.-butyläther, sec.-Butyl-tert.-Butyl-äther, Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther und Methyl-tert.-2-methylpentyläther. Der Dieselkraftstoff kann zusätzlich 2-40 Vol.-%, vorzugsweise 5-25 Vol.-% an Alkoholen mit 1-4 Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten.

(31 40 382)

DE 31 40 382 A 1

DE 31 40 382 A 1

Patentansprüche

1. Gegebenenfalls Alkohole enthaltender Dieselkraftstoff, dadurch gekennzeichnet, daß er einen oder mehrere Äther der allgemeinen Formel $R_1-O-C(CH_3)_2-R_2$ enthält, wobei R_1 und R_2 jeweils einen Methyl-, Äthyl-, 1-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl- oder 2-Butylrest, R_2 auch Wasserstoff bedeutet.
5
2. Dieselkraftstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 2 - 50 Vol.% eines Zusatzes enthält, der aus
10
0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-butyläther
0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-amyläther
0 - 90 Vol.% Isopropyl-tert.-butyläther
0 - 90 Vol.% sec.-Butyl-tert.-Butyläther
15
0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther
0 - 90 Vol.% Methyl-tert.-2-methylpentyläther
besteht.
- 20 3. Dieselkraftstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er 5 bis 25 Vol.% des Äthergemisches enthält.
4. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus Methyl-tert.-butyläther besteht.
25
5. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus Methyl-tert.-amyläther besteht.
30
6. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus Isopropyl-tert.-butyläther besteht.

7. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus sec.-Butyl-tert.-butyläther besteht.
- 5 8. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther besteht.
9. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz zu 5 bis 50 Vol.% aus Methyl-tert.-2-methylpentyläther besteht.
- 10 10. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatz Methyl-tert.-butyläther, Isopropyl-tert.-butyläther und sec.-Butyl-tert.-butyläther etwa im Volumenverhältnis 1 : 1 : 1 enthält.
11. Dieselkraftstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er 2 bis 40 Vol.% an Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Molekül enthält.
- 20 12. Dieselkraftstoff nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß er 5 bis 25 Vol.% an Alkohol enthält.

VEBA OEL AKTIENGESELLSCHAFT

Dieselkraftstoff

Zur Verminderung der Rauch- bzw. Rußbildung in Dieselmotoren ist es bekannt, dem Dieselkraftstoff Äther, insbesondere in Mischung mit Salzen organischer Säuren von Metallen der II. Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere des Bariums zu zusetzen. Als Äther werden vor allem Mono- und Di-Alkyläther von Glykolen, insbesondere Mono- und Dimethyläther von Äthylenglykol vorgeschlagen. Diese Zusätze haben den Nachteil, daß ihre Herstellung sehr aufwendig und ihre Wirkungsweise als rußminderndes und abgasreduzierendes Additiv nur gering ist. Zudem ist die Belastung der Umwelt durch die Emission von Cadmium, Barium, Strontium zu befürchten.

Weiterhin ist es bekannt, Dieselmotoren mit Mischungen von Alkoholen und Äthern zu betreiben. Als Alkohole werden Methanol, Äthanol, n-Propanol und n-Butanol vorgeschlagen; bevorzugt werden Mischungen von Dimethyläther und Methanol. Bei diesen Gemischen hat es sich als notwendig erwiesen, die beiden Bestandteile dem Zylinder getrennt zuzuführen, z. B. über die Ansaugluft und durch die üblichen Einspritzpumpen. Zudem ist der Heizwert bezogen auf die Grundkomponente Dieselkraftstoff um mehr als die Hälfte geringer und die solchen Mischungen eigene Cetanzahl als Maß für die Zündwilligkeit stark vermindert, wenn nicht unzureichend für den runden Lauf eines handelsüblichen Dieselmotors.

Die vorliegende Erfindung vermeidet die Schwierigkeiten und Nachteile der bekannten, Äther enthaltenden Dieselkraftstoffe und zeichnet sich durch ein gegenüber üblichen Dieselkraftstoffen verbessertes Verbrennungsverhalten und damit eine erhöhte Nutzleistung und einen verringerten Schadstoffausstoß der damit betriebenen Motoren aus.

Erreicht werden diese und weitere, sich aus der folgenden Beschreibung ergebende Vorteile erfindungsgemäß durch den Zusatz eines oder mehrerer Äther der allgemeinen Formel R₁-O-C(CH₃)₂-R₂ zum Dieselkraftstoff, wobei R₁ und R₂ jeweils einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, 2-Propyl-, 1-Butyl- oder 2-Butylrest, R₂ auch Wasserstoff bedeuten. R₁ und R₂ können gleich oder verschieden sein. Besonders brauchbar sind Methyl-tert.-butyläther (2-Methoxy-2-methylpropan), Methyl-tert.-amyläther (2-Methoxy-2-methylbutan), Isopropyl-tert.-butyläther (2-(2'-Propoxy)-2-methylpropan), sec.-Butyl-tert.-butyläther (2-(2'-Butoxy)-2-methylpropan), Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther (2-Methoxy-2,3-dimethylbutan) und Methyl-tert.-2-methylpentyläther (2-Methoxy-2-methylpentan). Bevorzugt werden Äthergemische, die bis zu 90 Vol.-% eines der genannten Äther enthalten. Insbesondere beträgt der Gehalt des Zusatzes an Methyl-tert.-butyläther 5 - 50 Vol.-%, an Methyl-tert.-amyläther 5 - 50 Vol.-%, an Isopropyl-tert.-butyläther 5 - 50 Vol.-%, an sec.-Butyl-tert.-butyläther 5 - 50 Vol.-%, an Methyl-tert.-2,3-dimethylbutyläther 5 - 50 Vol.-% und an Methyl-tert.-2-methylpentyläther 5 - 50 Vol.-%.

Es ist zwar bekannt, vorstehend genannte Äther, insbesondere Methyl-tert.-butyläther Vergaserkraftstoffen zuzusetzen. Hieraus konnte jedoch nicht auf die Eignung der Äther als Zusatzstoffe für Dieselkraftstoffe geschlossen werden. Zum einen ist die Klopffestigkeit des Kraftstoffes bei Dieselmotoren nicht wesentlich; zum anderen ist ein bestimmtes Selbstzündungsvermögen und eine gewisse Verdampfungsgeschwindigkeit bei guten Lösungseigenschaften für Dieselkraftstoff notwendig.

Die günstigen Wirkungen treten bereits bei relativ geringen Zusatzmengen von 2, vorzugsweise 5 Vol.-% des Äthergemisches zu Dieselkraftstoff auf. Die erfindungsgemäß dem Dieselkraftstoff zuzufügenden Äther können durch einfache Verfahren aus den bei der Erdölgewinnung und -verarbeitung anfallenden,

unter Normalbedingungen gasförmigen oder leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen hergestellt und in großen Mengen zur Verfügung gestellt werden. Es ist daher durchaus möglich, Dieselkraftstoff mit den erfindungsgemäßen Zusätzen herzustellen, der bis zu 40, vorzugsweise bis zu 25 Vol.% aus dem Äthergemisch besteht.

Ublicher Dieselkraftstoff enthält Cycloparaffine und mehrkernige Aromaten, die bei der Verbrennung zur Bildung von Rußpartikeln neigen. Die Einhaltung einer vorgeschriebenen Rauchbildungszahl (Rußzahl, Smoke-unit) erfordert gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis Kraftstoff/Luft einen Luftüberschuß und vermindert damit die maximal freisetzbare Energie pro verbrauchter Masse Dieselkraftstoff. Durch den erfindungsgemäßen Ätherzusatz wird die Rußbildungszahl stark erniedrigt, wodurch die Herabsetzung des Luftüberschusses möglich ist. Dies führt zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades und damit der Nutzleistung des Motors durch höheren Mitteldruck. Zugleich wird die absolute Abgasmenge verringert und der Schadstoffausstoß, insbesondere die NO_x-Emission reduziert. Außerdem zeichnet sich der in verringter Konzentration emittierte Ruß dadurch aus, daß die extrahierbaren karzinogenen Anteile polyzyklischer Aromaten ganz wesentlich vermindert sind.

Da die als Zusatzstoffe eingesetzten Äther praktisch schwefelfrei sind, verringert sich der absolute Schwefelgehalt im Dieselkraftstoff. Die geringere Rauchneigung und der kleinere SO₂-Gehalt bewirken eine geringere Motorölverschmutzung und damit eine längere Standzeit des Motoröls.

Die erfindungsgemäß dem Dieselkraftstoff zugesetzten Äthergemische können weiterhin als Lösungsvermittler für Alkohole, insbesondere Methanol und Äthanol dienen. Sie ermöglichen es, Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z. B. Methanol,

6
- A -

Athanol, Isopropanol, Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol einzeln oder in Mischung, sogar mit geringen Wassergehalten, dem Dieselkraftstoff zuzusetzen, wobei die Alkoholgehalte des Kraftstoffes 2 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 5 Vol.% betragen. Hierdurch lassen sich z. B. aus Biomasse gewonnene Alkohole in größeren Mengen als Dieselölzusätze nutzen.

Beim Zusatz von Alkoholen neben den erfindungsgemäßen Äthern 10 ist darauf zu achten, daß der Gehalt des Kraftstoffes an Kohlenwasserstoffen mindestens 40, vorzugsweise mehr als 50 Vol.% beträgt.

Es ist zwar bekannt, Dieselkraftstoffen Alkohole unter Verwendung von Lösungsvermittlern zuzumischen. Die bisher hierfür vorgeschlagenen Lösungsvermittler werden jedoch durch ein aufwendiges Verfahren hergestellt und sind daher nicht ohne weiteres in den benötigten größeren Mengen verfügbar. Auch fehlt den bisher als Lösungsvermittler in Betracht gezogenen Substanzen die Eigenschaft, das Verbrennungsverhalten 25 von Dieselkraftstoffen günstig zu beeinflussen, wie dies bei den erfindungsgemäßen Äthern der Fall ist.

25

Beispiele

Als Mischungskomponente für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kraftstoffe und als Basis für die Vergleichsversuche 30 wurde ein handelsüblicher Dieselkraftstoff mit den in Tabelle 1 aufgeführten Eigenschaften verwendet.

Tabelle 1

Dichte	0,830 g/ml
Flammpunkt	80 °C
Viskosität	4,46 mm ² /s
Schwefel	0,23 Gew.-%
Heizwert	42,9 MJ/kg
Siedebeginn - Siedeende	199 °C - 353 °C
Destillationsrückstand	1,5 Vol.-%
Cetanzahl	56,5

Aus der Grundkomponente und Äther- bzw. Alkoholzusätzen wurden durch Mischung die in Tabelle 2 aufgeführten acht erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe hergestellt, die die dort angegebenen Eigenschaften aufweisen.

Tabelle 2

Bsp.	Kraftstoffzusammensetzung Vol.-%	Dichte g/ml	Schwefel Gew.-%	Viskosität mm ² /sec.	Heizwert H _u MJ/kg	Cetanzahl
1.	50 DK + 50 B ₁	0,793	0,12	1,53	39,87	40*
2	43 DK + 32 B ₁ + 29 M	0,798	0,10	1,69	35,24	-
3	50 DK + 25 B ₁ + 25 E	0,804	0,12	2,05	37,19	45*
4	90 DK + 10 B ₁	0,821	0,21	3,43	42,46	49,5
5	78,5 DK + 16,5 B ₁ + 5 M	0,815	0,18	2,70	40,91	41,0
6	81 DK + 14 B ₁ + 5 E	0,817	0,19	2,94	41,11	42,0
7	50 DK + 50 B ₂	0,778	0,11	1,78	40,43	45*
8	90 DK + 10 B ₂	0,822	0,21	3,50	42,38	49,5

Hierbei bedeuten:

DK: Grundkomponente gemäß Tabelle 1,

B₁: Gemisch aus 90 Vol.-% Methyl-tert.-butyläther, Isopropyl-tert.-butyläther, sec.-Butyl-tert.-butyläther (im Volumen-Verhältnis

1 : 1 : 1) und 10 Vol.% Methanol, Isopropanol, sec.-

Butanol (im Volumen-Verhältnis 1 : 1 : 1),

B₂: sec.-Butyl-tert.-butyläther,

M: Methanol,

5 E: Ethanol

* Bei der Bestimmung der Cetanzahl wurde den Kraftstoffen gemäß Beispiel 1, 3 und 7 als Zündbeschleuniger 0,5, 3,5 bzw. 2,0 Gew.% (bezogen auf den Kraftstoff) Di-sec.-butyl-para-phenyldiamin zugesetzt.

10

Die Vergleichsversuche der erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe mit handelsüblichem Kraftstoff wurden mit handelsüblichen Dieselmotoren (Daimler-Benz Typ 240 D und VW Typ Golf D) vorgenommen. Zur Vergleichbarkeit der Meßergebnisse wurde die Leistung bei festen Drehzahlen (4400 bzw. 4800 min⁻¹) bei Verwendung der verschiedenen Mischungen so eingestellt, daß die mit dem Grund-Dieselkraftstoff erzielte Leistung erreicht wurde.

20

Die Bosch-Zahl (BZ) als Maß der Abgasschwärze und der spezifische Energieverbrauch wurden mit einem Daimler-Benz-Motor Typ 240 D bei 4400 min⁻¹ und einer Leistung von 47,3 kW bestimmt. In Tabelle 3 sind Bosch-Zahl und spezifischer Energieverbrauch des Grund-Dieselkraftstoffes (0) und der Mischungen nach Beispiel 1 bis 8 zusammengestellt.

25

Tabelle 3

Bsp.	BZ	spezifischer Energieverbrauch MJ/kWh
30 0	2,1	15,98
1	1,2	16,00
2	0,8	15,06
3	0,8	15,22
35 4	1,3	15,73
5	1,4	15,80
6	1,1	15,30
7	0,9	15,54
8	1,4	15,88

- 7 -

Aus Tabelle 3 wird ersichtlich, daß Verbesserungen der Bosch-Zahl als Maß für die Rußbildung bis zu 62 % gegenüber konventionellem Dieselkraftstoff erzielt werden. Bereits 5. Mischungen, deren Gehalt an den erfindungsgemäßen Komponenten nur 10 Vol.% beträgt, weisen Bosch-Zahlen auf, die bis zu 38 % vermindert sind.

Außerdem zeigt sich, daß der spezifische Energieverbrauch 10 trotz geringerer Heizwerte der erfindungsgemäßen Mischungen ebenso gut oder in den meisten Fällen niedriger ist als bei 15 Verwendung des Grund-Dieselkraftstoffes.

Die NO_x -Werte im Abgas wurden mit einem handelsüblichen VW-Motor Typ Golf D bei einer Leistung von 31,4 kW bei 4800 15 min^{-1} ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

20	Kraftstoff	NO_x (ppm)
0		500
1		370*
2		440*
25	3	430*
4		470
5		410
6		450
7		380
30	8	500

* Die Mischungen gemäß Beispiel 1, 2 und 3 enthielten als 35 Zündbeschleuniger 1,0, 2,5 bzw. 1,5 Vol.% (bezogen auf den gesamten Kraftstoff) Di-sec.-butyl-para-phenyldiamin.

3140382

10

- 8 -

Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Dieselkraftstoffe im Abgas zu einer Verminderung der Stickoxid-Konzentration bis zu 26 % (bezogen auf handelsüblichen Dieselkraftstoff) führen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.